



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

☐ Include

MicroPatent[®] PatSearch Fulltext: Record 1 of 1

Reference: YK**Search scope:** US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP (bibliographic data only)**Years:** 1971-2006**Patent/Publication No.:** ((JP06093239))[Order/Download](#)[Family Lookup](#)[Find Similar](#)[Legal Status](#)[Go to first matching text](#)

JP06093239 A
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE
COMPOSITION
NISSHIN CHEM IND CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To obtain a pressure-sensitive adhesive showing excellent tackiness even in the presence of water not to mention in the absence of water.

CONSTITUTION: A pressure-sensitive adhesive comprises an emulsion of a (meth) acrylic copolymer having $\leq -40^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature obtained by subjecting a monomer mixture of (a) 70-99.9wt.% one or more (meth)acrylic monomers having $< 2\text{g}/100\text{g}$ water solubility at 25°C , (b) 0.1-10wt.% polyfunctional monomer and (c) 0-20wt.% one or more ethylenic unsaturated monomers except the components (a) and (b) to emulsion polymerization by reacting only a reactive surfactant as a surfactant in the presence of a radical polymerization initiator as a main component.

[no drawing]

Inventor(s):

KINOSHITA KOUJI
FUKAKUSA KAZUHIRO
FUKUZUMI TAKESHI
TAKAHATA NOBUYUKI

Application No. 04270997 JP04270997 JP, **Filed** 19920914, **A1 Published** 19940405

Original IPC(1-7): C09J13306
C08F00224 C08F00224 C08F02018

Current IPC-R	invention	version	additional	version
Advanced	C09J13306	20060101	C08F00224	20060101
			C08F02018	20060101
Core	C09J13306	20060101	C08F00212	20060101
			C08F02000	20060101

Patents Citing This One (1):

→ WO8911601 A1 19891130 TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE
CO., LTD.
CONED DISK SPRING



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93239

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 133/06	J D E	7921-4 J		
// C 0 8 F 2/24	M B P	7442-4 J		
	M C B	7442-4 J		
20/18	M M F	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-270997	(71)出願人	000226666 日信化学工業株式会社 福井県武生市北府2丁目17番33号
(22)出願日	平成4年(1992)9月14日	(72)発明者	木下 鴻二 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(72)発明者	深草 和弘 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(72)発明者	福住 武司 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感圧接着剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 水分の不存在下では勿論のこと、水分の存在下においても優れた粘着性を示す感圧接着剤組成物を提供する。

【構成】 (イ) 25℃での対水溶解度が2 g/水 100 g未満である(メタ)アクリル系単量体から選択される1種又は2種以上70~99.9重量%、(ロ)多官能性単量体から選択される1種又は2種以上0.1~10重量%、(ハ)上記(イ)及び(ロ)以外の1種又は2種以上のエチレン性不飽和単量体0~20重量%からなる単量体混合物を、界面活性剤として反応性界面活性剤のみを用いてラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合して得られる、ガラス転移温度が-40℃以下の(メタ)アクリル系共重合体のエマルジョンを主成分とする感圧接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

(イ) 25℃での対水溶解度が2 g/水 100 g未満である(メタ)アクリル系単量体から選択される1種又は2種以上の単量体 70~99.9重量%

(ロ) 多官能性単量体から選択される1種又は2種以上の単量体 0.1~10重量%

(ハ) 上記(イ)及び(ロ)以外の1種又は2種以上のエチレン性不飽和単量体 0~20重量%

からなる単量体混合物〔(イ)~(ハ)の合計100重量%〕を、界面活性剤として反応性界面活性剤のみを用いてラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合して得られる、ガラス転移温度が-40℃以下の(メタ)アクリル系共重合体のエマルジョンを主成分とする感圧接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水の存在下においても優れた粘着性を示す感圧接着剤組成物に関するものであり、その機能を利用して工業用、医薬用、農業用などに有用とされるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セロハンテープ、ビニールテープ、絆創膏などの感圧接着剤としては、油性のゴム系、あるいはアクリル系ポリマーなどが一般に用いられているが、これらは水で濡れた面には接着しないし、被着体が水分を含んだ状態では水分含量が多くなるにつれて接着性が低下し、ある程度以上では接着性が無くなる。また、水溶性の接着剤、例えば、澱粉糊、デキストリン、※

※ポリビニルアルコール、ゼラチンなどは接着力を出すために適度な水分が必要であるが、必要以上の水分の存在は接着性を低下させ、著しく過剰の水分含有量の状態では全く接着力を失うことが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記のような状況から、本発明は、水分の不存在下では勿論のこと、水分の存在下においても優れた粘着性を示すことのできる感圧接着剤組成物を提供しようとしてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、特定範囲の単量体からなり、非反応性界面活性剤を一切使用しないで反応性界面活性剤のみを用い、ラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合した特定のアクリル系共重合体エマルジョンを主成分とする組成物により課題解決の可能性があることを見出し、さらに単量体、反応性界面活性剤の種類、量について試験を行い本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は前記の課題を解決したものであり、これは

(イ) 25℃での対水溶解度が2 g/水 100 g未満である(メタ)アクリル系単量体から選択される1種又は2種以上の単量体 70~99.9重量%

(ロ) 多官能性単量体から選択される1種又は2種以上の単量体 0.1~10重量%

(ハ) 上記(イ)及び(ロ)以外の1種又は2種以上のエチレン性不飽和単量体 0~20重量%

からなる単量体混合物〔(イ)~(ハ)の合計100重量%〕を、界面活性剤として反応性界面活性剤のみを用いてラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合して得られる、ガラス転移温度が-40℃以下の(メタ)アクリル系共重合体のエマルジョンを主成分とする感圧接着剤組成物、を要旨とするものである。

【0006】以下に本発明について詳しく説明する。本発明における(イ)成分である25℃での対水溶解度が2 g/水 100 g未満である(メタ)アクリル系単量体としては、炭素数2~18のアルキル基を有するアルコールとのアクリル酸エステル、炭素数1~18のアルキル基を有するアルコールとのメタクリル酸エステルが例示され、これらの中から1種のみまたは2種以上を組み合わせることができる。本発明の目的を達成するためには、この疎水性の(メタ)アクリル系単量体の量または合計量は単量体全量のうち70~99.9重量%とするが、好ましくは80~99.9重量%である。

【0007】(ロ)成分の多官能性単量体は、1分子中にラジカル重合性不飽和基の他にカルボキシル基又はその無水物、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシル基、グリシジル基などの官能基を有するもの、及び1分子中にラジカル重合性不飽和基を2個以上有するものである。

【0008】このような多官能性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基又はその無水物含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有単量体、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有単

量体、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシル基含有単量体、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルア릴エーテル等のグリシジル基含有単量体、ジビニルベンゼン、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の1分子中にラジカル重合性不飽和基を2個以上有する単量体などが例示される。多官能性単量体はこれらの中から1種のみまたは2種以上を

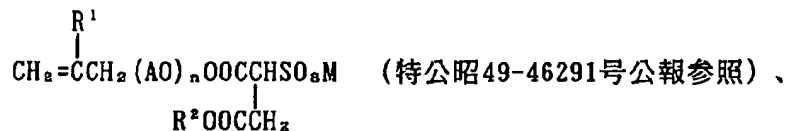
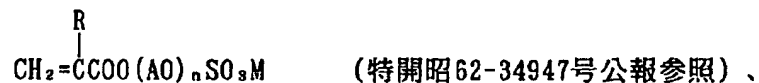
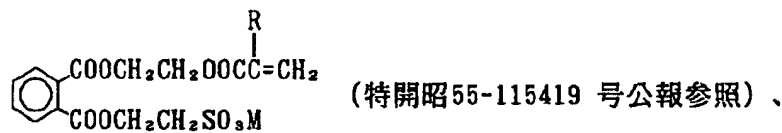
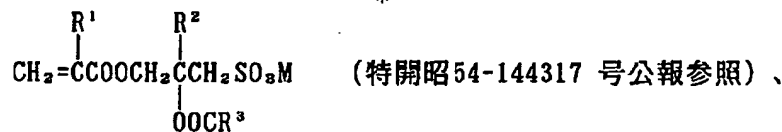
【0009】多官能性単量体の使用量は単量体全量の0.1~10重量%とするが、好ましくは0.1~5重量%である。0.1重量%未満の場合は十分な保持力が得られず、10重量%を超える場合は水分の存在下で十分な粘着力が得られない。

*【0010】（ハ）成分は（イ）及び（ロ）成分以外のエチレン性不飽和単量体であり、上記（イ）、（ロ）成分だけでは発現できない物性、塗膜特性を付与するために使用されるが、本発明の目的を損なわないため単量体全量の20重量%以下の使用量とする。このような単量体としては、アクリロニトリル、スチレン、スチレン誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどが例示される。

【0011】このほかに必要に応じてロジン系、石油樹脂系、クマロンインデン樹脂系、フェノール樹脂系等の粘着付与樹脂などを単量体に添加して使用することができる。

【0012】本発明で使用する反応性界面活性剤の例としては、

【化1】



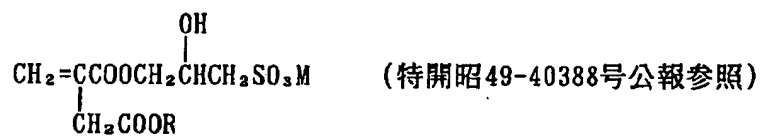
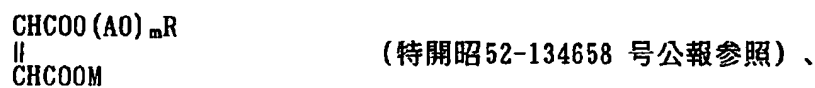
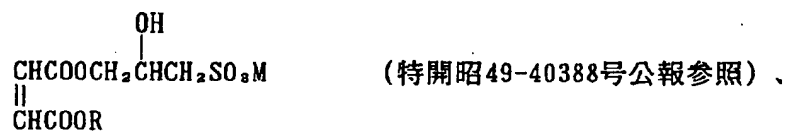
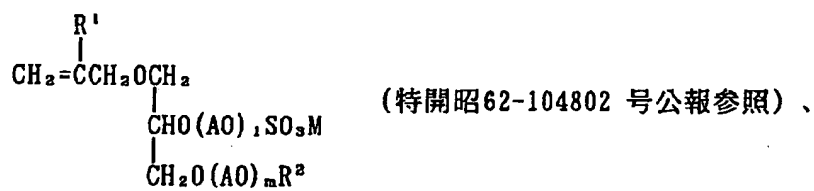
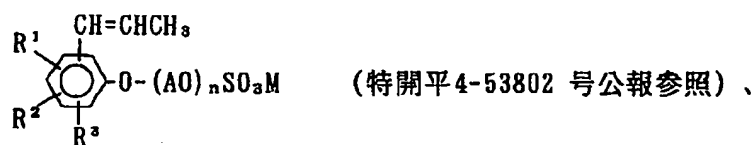
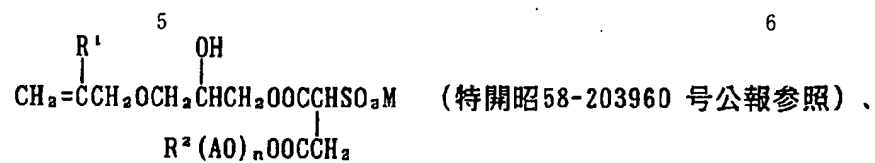
【0013】

【化2】

(4)

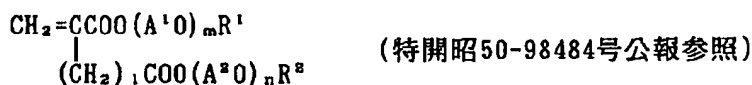
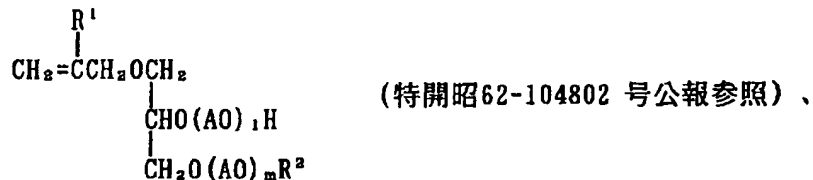
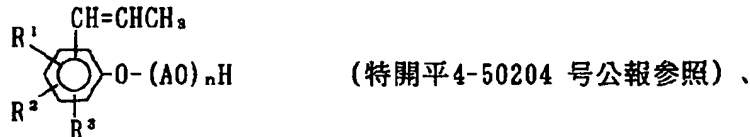
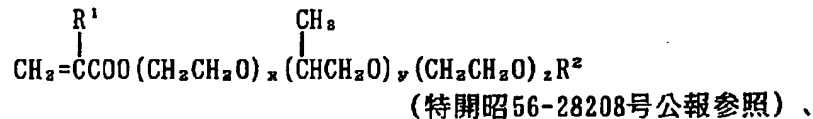
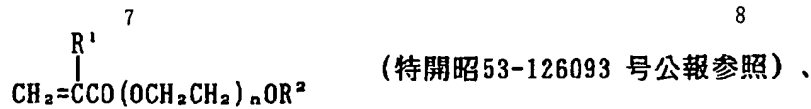
特開平6-93239

6



などのアニオン性反応性界面活性剤、および
【0014】

【化3】



などの非イオン性反応性界面活性剤などが挙げられる。

【0015】この反応性界面活性剤は1種類のみ用いても2種類以上を併用してもよいが、その量が少なすぎると製造したエマルジョンに凝塊物が多く発生するようになるし、得られる皮膜も良好な物性を示さないようになる。また、多すぎる場合にもポリマーの粒径が細かくなってエマルジョンの粘度が上りすぎ重合率が低下するようになるし、皮膜の耐水性も悪くなってくる。したがって、この反応性界面活性剤の使用量は全単量体の0.5～15重量%が好ましく、特に1～7重量%が好ましい。

【0016】本発明においては、ラジカル重合開始剤として水溶性タイプ以外のものが好ましく、ベンゾイルパーオキシド、キヌメンハイドロパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、アゾビスイソブチロニトリル等の油性タイプなどが使用される。さらに必要に応じ、N、N-ジメチルアニリン、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用したレドックス系も使用することができる。この重合開始剤の使用量は全単量体に対して通常は0.01～10重量%とすればよいが、より好ましくは0.05～5重量%である。

【0017】本発明において主成分となる(メタ)アクリル系共重合体のエマルジョンを製造するには、まず上記した各種単量体を混合し、これに反応性界面活性剤、重合開始剤等を加えて水系で重合する。この場合一括して仕込み重合する方法、各成分を連続供給しながら重合する方法などの各種の方法を適用できる。重合は通常10

～90℃の温度で攪拌下に行うとよい。

【0018】重合して得られる(メタ)アクリル系共重合体のガラス転移温度は-40℃以下であることが必要であり、-40℃よりも高温の場合は良好な接着力が得られない。なお、ガラス転移温度は次の式により決定する。

$$1/T_g = \sum (W_i/T_{gi})$$

T_g : 共重合体のガラス転移温度 (絶対温度表示)

T_{gi} : 単量体成分(i)の単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度表示)

W_i : 共重合体中の成分(i)の重量分率 (1956年発行のBull. Am. Phys. Soc. 第1巻 123頁のT.G. Foxの方法による。)

【0019】また、重合終了後のエマルジョンに必要な応じてBa、Ca、Zn、Mg、Al、Zr、Cu、Feなどの2価以上の金属イオンを含む化合物やアジリジン化合物などを加え架橋してもよい。本発明の感圧接着剤組成物には、必要に応じさらに増粘剤、消泡剤、酸化チタンなどの顔料、可塑剤等を添加、配合することができる。

【0020】

【実施例】本発明を実施例および比較例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、例中の部および%はそれぞれ重量部と重量%を示す。

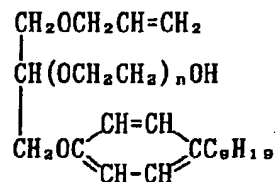
【0021】実施例1

攪拌機、コンデンサー、温度計および窒素ガス導入口を備えた重合容器に、脱イオン水91.5部、反応性界面活性剤エレミノールJS-2〔三洋化成工業(株)製、商品名〕2.6部、反応性界面活性剤アデカリアソープNE-

10. [旭電化工業(株)製、商品名] 2部を仕込み、攪拌しながら70℃に昇温して溶解したのち窒素置換した。これに硫酸第1鉄の1%水溶液3部を添加し、さらにアスコルビン酸の1%水溶液10部を添加と同時にアクリル酸ブチル95.8部、スチレン3部、アクリル酸1部、ジビニルベンゼン 0.2部およびベンゾイルパーオキサイド 0.1部の混合物を3時間を要して均一に滴下させ、さら *

エレミノールJS-2

アデカリアソープNE-10



【0023】上記で得たエマルジョンを25μm厚のPETフィルム表面にバーコーターで乾燥皮膜の厚みが20g/m²になるように塗布したのち、100℃で2分間乾燥して試験片とした。得られた試験片について水中接着力、濡れた面への接着力、常態接着力、ボールタック、保持力を測定した。結果は表2に示すとおりであった。なお、各特性の測定は下記のようにして行った。

【0024】a. 水中接着力

25mm幅の短冊状に切断した試験片の両端をその塗布面を外側にして引張試験機の上部治具に固定する。下部治具サイドにバットを置き1cmの深さに水をはり、その中に#280の耐水研磨紙で研磨したSUS板を置く。両端を固定した試験片の中央部に200gの分銅をのせ試験片に張りをもたせた状態で上部治具を100mm/分の一定速度で降下させ、試験片の塗布面がSUS板に接触し水中で接着した状態で停止する。そのあと速やかに100mm/分の一定速度で上昇させ接着面を剥離する力を測定する。

【0025】b. 湿潤面への接着力

25mm幅の短冊状に切断した試験片と水中に1時間浸漬し取り出して表面の水分を布でぬぐったベニヤ板を重ね合せ200gの紙管を転がして圧着し貼り合わせる。そのあと速やかに接着面を剥離する力を測定する。

【0026】c. 常態接着力

*に70℃で2時間反応させ重合を終えた。得られたエマルジョンの固形分濃度は49.8%であった。また、共重合体のガラス転移温度は-47.6℃であった。

【0022】重合に使用した反応性界面活性剤は下記の構造を有するものである。

【化4】

25mm幅の短冊状に切断した試験片と#280の耐水研磨紙で研磨したSUS板を23℃で重ね合せ、2kgのゴムローラーを300mm/分の速度で1往復して圧着し貼り合わせる。20分間放置後300mm/分の速度で接着面を180度剥離する力を測定する。

【0027】d. ボールタック

J.Dow法により測定する。助走距離10cm、角度30度、測定温度23℃

【0028】e. 保持力

試験片と#280の耐水研磨紙で研磨したSUS板を貼り合せ面積が25mm×25mmになるように重ね合せ、2kgのゴムローラーを300mm/分の速度で1往復して圧着し貼り合わせる。20分間放置後40℃の雰囲気中試験片の片端に1kgの荷重をかけ接着面が剪断剥離するまでの時間を測定する。

【0029】実施例2～4、比較例1～3

実施例1と同様にして表1に示される単量体、添加剤、界面活性剤の種類、量で重合しエマルジョンを製造した。得られたエマルジョンの特性についても同様にして評価し結果を表2に示した。

【0030】

【表1】

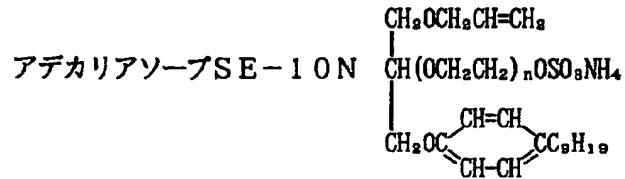
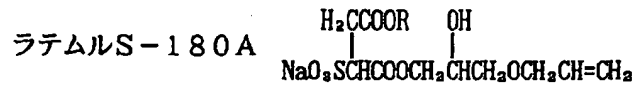
			実 施 例			比 較 例		
			2	3	4	1	2	3
単 体 量	(イ) 成 分	アクリル酸アシル			48.4		77.0	95.8
		アクリル酸2-エチルヘキシル	95.8		48.4			
		アクリル酸イソノル		95.8				
		メタクリル 酸アシル					18.8	
	(ロ) 成 分	ジニルベンゼン		0.2	0.2	0.2		0.2
		トリシジルメタクリレート	0.2				0.2	
		アクリル酸	1.0	2.0		1.0	1.0	1.0
	(ハ) 成 分	スチレン		2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		酢酸ビニル	3.0					
		メキシエチルアクリレート				95.8		
添加剤 粘着付与樹脂(エステルAAH)			10.0					
反応性界面活性剤								
エミノールJS-2(三洋化成)						2.6	2.6	
テームS-180A(花王)			2.0					
アデカアソ-グSE-10N(旭電化)				1.0				
アデカアソ-BS-10(第一工業製薬)					1.0			
アデカアソ-ANE-10(旭電化)				2.0		2.0	2.0	
アデカアソ-RN-20(第一工業製薬)			3.0		2.0			
非反応性界面活性剤								
エマル0(花王)								1.0
ノイゲンEA-170(第一工業製薬)								2.0
ガラス転移温度(℃)			-64.5	-63.6	-57.5	-55.8	-36.7	-47.6

表中の数値はガラス転移温度を除き仕込部数を示す。
界面活性剤欄の()内は製造業者名を示す。

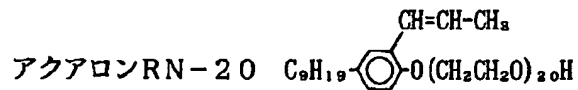
【0031】表1中の反応性界面活性剤は下記の構造を 30 【化5】
有するものである。

13
エレミノールJS-2 (前出)

14



アデカリアソープNE-10 (前出)



【0032】

* * 【表2】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
水中接着力 (g/25mm)	200	230	220	210	20	15	10
湿潤面への接着力 (g/25mm)	150	160	170	160	17	13	7
常態接着力 (g/25mm)	800	900	850	850	750	550	800
ボールタック	10	9	10	10	10	6	10
保持力 (分)	60	70	45	65	70	90	65

【0033】

※圧接着剤組成物が提供された。この特性により、本発明の感圧接着剤組成物は実用的に極めて有利である。

【発明の効果】本発明により、水分の不存在下では勿論のこと、水分の存在下においても優れた粘着性を示す感※

フロントページの続き

(72)発明者 高畑 信之
福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化
学工業株式会社内